Das System Eisen-Phosphor-Silicium

Von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur
Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Werner Hummitzsch
aus Freiberg i. S.

1 9 3 0

Leopold Voss in Leipzig

Referent: Prof. Dr. F. SAUERWALD
Korreferent: Prof. Dr. E. DIEPSCHLAG

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Juni 1930

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck
aus der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Band 194 (1930), Heft 2 u. 3.

Printed in Germany
Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 258

Inhalt

Seite

Einleitung 1

Gestaltungsmöglichkeiten 1

Allgemeines 1

Fall: *a* 3

Fall: *b* 4

Unterschied des Schnittes *D*—*C* in den Fällen *a* und *b* . 5

Experimenteller Teil 6

Die Methoden 6

1. Ausgangsmaterialien 6
2. Herstellung der Schmelzen 6
3. Die chemische Analyse 7
4. Die thermische Analyse 7
5. Herstellen und Ätzen der Schliffe 7
6. Glühversuche 8

Die Versuchsergebnisse 8

1. Die Schnitte, Schnitt: *a*—*a*, *b*—*b*, *c*—*c*, *e*—*e*, *f*—*f* . . . 8—15
2. Das ternäre Eutektikum *l* 15
3. Das Übergangsgleichgewicht *k* (Schnitt: *d*—*d*) 15
4. Erläuterungen zu den Ergebnissen der thermischen Analyse 16

Die Schliffbilder 17

Schnitt: *a*—*a*, *b*—*b*, *c*—*c*, *e*—*e*, *d*—*d*, *f*—*f* . . . . . 17—24

Betrachtung der Kristallstruktur des ternären Eutektikums *l* 25

Zusammenfassung 25

Einleitung

Die das Dreistoffsystem Eisen-Phosphor-Silicium begrenzenden Zweistoffsysteme Eisen-Phosphor[1]) und Eisen-Silicium[2]) sind verhältnismäßig gut bekannt. Das Dreistoffsystem selbst ist noch kaum untersucht worden. Außer einigen Angaben von KURNAKOW und URASOW[3]) ist nur die Sättigungsgrenze der ternären festen Lösung bei Raumtemperatur durch Gefügebeobachtung von HANEMANN und VOSS[1]) festgestellt worden. In der vorliegenden Arbeit sollen die wesentlichen Angaben über die Gleichgewichte zwischen festen und flüssigen Phasen in eisenreichen Legierungen bis zum als binär ermittelten System FeSi-Fe_2P mitgeteilt werden, die die thermische Analyse und die mikroskopische Untersuchung geliefert hat. Da die Verbindung Fe_3Si_2, deren Bildung sehr langsam verläuft, hierbei keine große Rolle spielt, wird von ihrem Auftreten zunächst abgesehen. Die diesbezüglichen Mitteilungen sowie diejenige über die röntgenographische Untersuchung des Systems erfolgen später.

Die Gestaltungsmöglichkeiten

Bevor auf die Versuchsanordnung und ihre Ergebnisse eingegangen wird, seien einige theoretische Erörterungen über die Mög-

---

[1]) HANEMANN u. VOSS, Zentralbl. Hütten- u. Walzw. 1927, S. 287; KONSTANTINOW, Z. anorg. Chem. **66** (1910), 209—228; HAUGHTON, I. Iron Steel Inst. 1927, S. 417.

[2]) Fe-Si, GÜRTLER u. TAMMANN, Z. anorg. Chem. **47** (1905), 163; BECKER, Stahl u. Eisen 1925, S. 1789; HANSON, I. Iron Steel Inst. 1927, II, S. 129; PHRAGMÉN, Stahl u. Eisen 1925, S. 51; HANEMANN u. VOSS, Zentralbl. Hütten- u. Walzw. 1927, S. 259; MURAKAMI, Science reports Toh. Imp. Univ. I, **16** Nr. 4, S. 475, 1927.

[3]) Z. anorg. u. allg. Chem. **123** (1922), 89—136.

lichkeiten der Gestaltung des Dreistoffsystems Fe–Fe_2P–FeSi vorausgeschickt.

Fig. 1 zeigt das Konzentrationsdreieck Fe–Fe_2P–FeSi. Der Einfachheit halber seien die Komponenten mit den Buchstaben *A*, *B*, *C* bezeichnet. Die binären Systeme Eisen-Silicium, wie Eisen-Phosphor weisen Mischkristallreihen mit Mischungslücken auf. (Vgl. die binären Diagramme.) Ein Raum ternärer Mischkristalle wird bestehen. Die Linien FM_l und GM_l seien die Sättigungslinien der ternären Mischkristalle. *D* bedeutet die Verbindung Fe_3P. (Auf den Einfluß der Gestaltung des Dreistoffsystems durch die Verbindung Fe_3Si_2 wird in einer folgenden Arbeit eingegangen werden.) Die Verbindung Fe_3P ist eine inkongruent schmelzende Verbindung, d. h. sie zerfällt während ihres Schmelzens in Schmelze und Fe_2P (*B*)-Kristalle. Mithin liegt folgender allgemeiner Fall vor: Von den 3 Komponenten *A*, *B* und *C*, die im flüssigen Zustande vollkommen mischbar sind, bilden die Komponenten *A* und *B* eine binäre inkongruent schmelzende Verbindung *D*. Folgende Möglichkeiten bestehen nun:

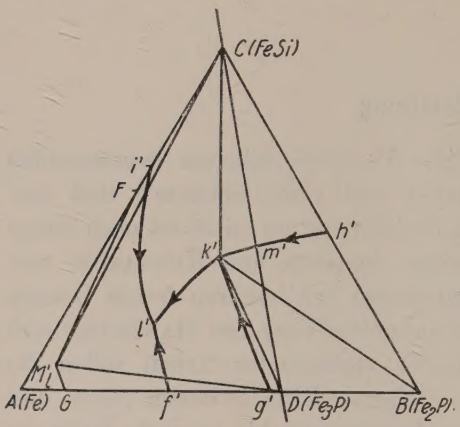

Fig. 1. Fall a

Die Verbindung *D* schmilzt:

a) unter Zerfall sowohl in binären als auch in ternären Mischungen,

b) in einem gewissen Konzentrationsgebiete ternärer Mischungen ohne Zerfall.

In beiden Fällen soll die Bildung einer neuen ternären Kristallart singulärer Zusammensetzung nicht angenommen werden. Die 4 Kristallarten *A*, *B*, *C*, D erfordern 4 Flächen des Beginns der Kristallisation (Zweiphasengleichgewichte), die sich in 5 Raumkurven (Dreiphasengleichgewichte), deren Projektionen in Fig. 1 abgebildet sind, schneiden.

$$i'\,l',\ l'\,k',\ h'\,k',\ l'\,f',\ k'\,g'.$$

Je 3 dieser Raumkurven schneiden sich in einem Punkte (Vierphasengleichgewicht) l' und k'.

Der Fall a (Fig. 1)

Die Gerade DC schneidet das Feld primärer Kristallisation von D nicht. Alle Schmelzen, deren Konzentrationen auf der Geraden $D\,m'$, wie im Gebiete $g'\,k'\,h'\,B$ liegen, werden B primär abscheiden. Sobald die Restschmelze eine Konzentration der Kurve $g'\,k'$ erlangt hat, reagieren die primären B-Kristalle mit der Restschmelze unter Bildung von D. Bedeutet der Buchstabe S Schmelze, so besteht die Gleichung: $S + B = D$.

Diese Reaktion schreitet mit sinkender Temperatur längs der Kurve $g'\,k'$ bis zum Punkte k' fort. Hat die Restschmelze die Konzentration des Punktes k' eingenommen, so besteht folgendes Vierphasengleichgewicht:

$$k' + B = D + C.$$

Die Temperatur t_k dieses nonvarianten Gleichgewichtes ist phasentheoretisch keine eutektische[1]), sondern eine Umwandlungstemperatur. Bei der Reaktion wird unter Wärmeentziehung eine Phase verbraucht. Nach Ablauf der Reaktion ist das Vierphasengleichgewicht in ein Dreiphasengleichgewicht übergegangen. Nach dem Phasengesetze besteht wieder eine Freiheit.

Die Einstellung und der Verbrauch der einen oder der anderen Phase im Umwandlungsgleichgewichte k' richtet sich nach den Massen, der an der Reaktion beteiligten Phasen. Es lassen sich folgende Gebiete unterscheiden:

1. Die Konzentration der Ausgangsschmelze liegt innerhalb des Gebietes $D\,C\,B$ (vgl. 1). Die Reaktion $k' + B = D + C$ verläuft unter Verbrauch der Schmelze k'. Die Masse der vorhandenen Restschmelze k' reicht nicht aus, die Reaktion vollkommen im Sinne der Reaktionsgleichung von links nach rechts verlaufen zu lassen. Mithin sind nach Ablauf der Reaktion bei tieferen Temperaturen neben $D + C$-Kristallen noch B-Kristalle vorhanden.

2. Die Konzentrationen der Ausgangsschmelzen liegen auf der Geraden $D - C$. Die Reaktion $k' + B = D + C$ verläuft sowohl unter Verbrauch der Schmelze k' wie der primär gebildeten m-Kristalle, d. h. die Reaktion ist vollkommen im Sinne der Gleichung nach rechts verlaufen. Unterhalb der Temperatur t_k findet keine Reaktion mehr statt. Es bestehen die beiden Kristallarten D und C nebeneinander. Hieraus erklärt sich die Struktur des Übergangsgleichgewichtes k'. Kristallographisch wird die Struktur aus einem

[1]) Heterogene Gleichgewichte, TAMMANN, S. 258.

wie ein Eutektikum aussehendes Gemenge von D- und C-Kristallen bestehen.

3. Die Konzentration der Ausgangsschmelzen liegt innerhalb des Konzentrationsgebietes $Dg'k'C$. Die Reaktion $k' + B = D + C$ verläuft unter Verbrauch der Kristallart B. Die Masse der Schmelze k' ist größer als zur Reaktion mit B zur Bildung von $D + C$-Kristallen nötig ist. Es bleibt eine Restschmelze S bestehen, die unterhalb der Temperatur t_k mit den Kristallen $D + C$ längs $k'l'$ im Gleichgewicht ist. Im Punkte l' bei der Temperatur des ternären Eutektikums erstarrt die Restschmelze l' zum ternären Eutektikum: $l' = M_l + D + C$.

4. Eine Schmelze von der Konzentration k' bildet bei der Temperatur t_k sofort $D + C$-Kristalle aus der Schmelze. Die Masse primärer Fe_2P (B)-Kristalle ist gleich Null, somit besteht $k' = D + C$. Die Restschmelze erstarrt im ternären Eutektikum l.

Als eine Modifikation des Falles a erscheint zunächst, ohne genaue Diskussion gegeben, daß die Kurve $g'k'$ die Kurve $l'f'$ schneidet. Der Punkt k' läge dann auf der Kurve $l'f'$. Man kann jedoch zeigen, daß eine solche Gestaltung des Diagramms zu Widersprüchen führt und deshalb nicht möglich ist. Sieht man von der Mischkristallbildung an der Eisenecke ab, so würde die obige Annahme bei der Temperatur von k' ein Gleichgewicht im Zweistoffsystem $Fe_3P = Fe_2P + Fe$ erforderlich machen, das jedoch nicht existiert. Mithin scheidet dieser Fall aus.

Der Fall b (Fig. 2)

Die Verbindung D schmilzt im Gebiete $m'n'k'$ ohne Zerfall, d. h. im Punkte m befindet sich ein Übergang. Die Gerade DC (Fig. 2) schneidet zunächst das Feld primärer Kristallisation von B-, dann von D- und schließlich von C-Kristallen. In dem Punkte m' wird die Kurve $g'k'$ von DC geschnitten. Längs des Kurvenstückes $g'm'$ gilt das Gleichgewicht $S + Fe_2P = Fe_3P$. Bei der Reaktion werden zur Bildung von Fe_3P-Kristallen die primären Fe_2P-Kristalle (B) vollkommen verbraucht. Nach Ablauf der Reaktion bestehen nur Schmelze und Fe_3P-Kristalle nebeneinander. Bei der Konzentration m' ist die Masse primärer Fe_2P-Kristalle gleich Null, mithin bestehen im Punkte m bei der Temperatur t_m neben Schmelze nur Fe_3P-Kristalle, d. h. bei der Konzentration m' entsteht Fe_3P primär aus der Schmelze. Sobald die Restschmelze aller Mischungen, deren Konzentration auf der Geraden Dm' liegen,

die Konzentration m' erreicht hat, erstarrt die Restschmelze im Punkte n' und nicht etwa im ternären Eutektikum k' (vgl. Fig. 4). Längs des Kurvenstückes $m'\,k'$ besteht das Gleichgewicht $S = Fe_2P + Fe_3P$ (vgl. Konoden in Fig. 2). Die Kurve $g'\,k'$ ist unterhalb von m' zur eutektischen geworden. Die Punkte l' und k' sind ternäre Eutektika.

$$l' = M_l + C + D. \qquad k' = D + C + B.$$

Die Kurve $l'\,k'$ hat ein Maximum über dem Punkte n'. Die Gerade $m'\,C$ läuft jetzt innerhalb des Feldes primärer Kristallisation von D und C. Die Schmelzen dieser Geraden werden sich so verhalten, wie die eines Zweistoffsystems zweier im reinem Zustande kristallisierender Komponenten. Somit wäre das Wesentliche des Falles b besprochen. Weitere Gleichgewichte sind:

$i'\,l'$	$S = M_l + C$
$f'\,l'$	$S = M_l + D$
$k'\,l'$	$S = D + C$
$h'\,k'$	$S = C + B.$

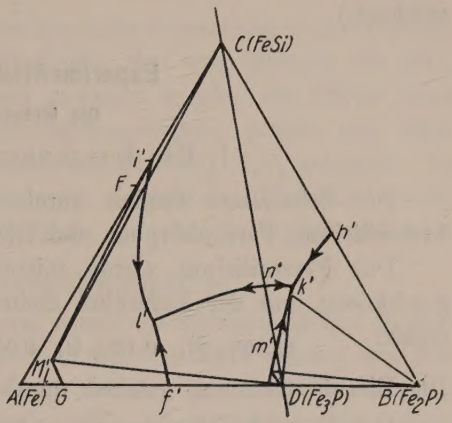

Fig. 2. Fall b

Der Unterschied des Schnittes D—C in den Fällen a und b

Fig. 3 zeigt den Schnitt D—C des Falles a, Fig. 4 den des Falles b. Alle Abkühlungskurven des Schnittes D—C des Falles a

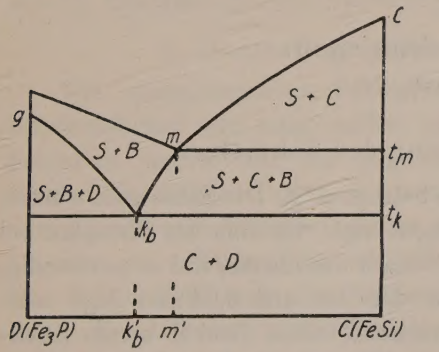

Fig. 3. Fall a, Schnitt: D—C

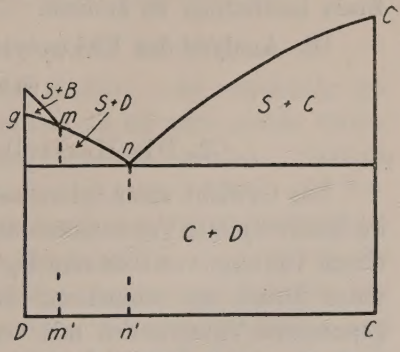

Fig. 4. Fall b, Schnitt: D—C

haben 3 thermische Effekte, während die des Falles b nur in dem Konzentrationsgebiete Fe_3P — m' drei enthalten. Die Abkühlungs-

kurven des Falles a weisen in dem Konzentrationsgebiete m' — FeSi (vgl. Fig. 3) einen Knickpunkt und zwei Haltepunkte bei t_m und t_k auf. Die Kristallgefüge beider Schnitte bestehen bei Raumtemperatur aus einer Mischung von *C*- und *D*-Kristallen. Im Falle a müßten im Schliffbild aller Schmelzen rechts von m' die Strukturen des binären Eutektikums von der Übergangsgleichgewichtes k zu unterscheiden sein, während im Falle b die Strukturen aller Schmelzen des Schnittes *D*—*C* quasibinären Habitus haben müßten. (Im experimentellen Teile wird der Schnitt *D*—*C* mit *b*—*b* bezeichnet.)

Experimenteller Teil

Die Methoden

1. Die Ausgangsmaterialien

Die Schmelzen wurden durch entsprechendes Gattieren von Ferrosilicium, Ferrophorphor und Elektrolyteisen hergestellt.

Das Ferrosilicium wurde mittels Na_2O_2 im Eisentiegel aufgeschlossen und der Aufschluß mehreremals geröstet. Die Analyse ergab: **92,40% Si; 0,13% C; 0,00% Al; 7,42% Fe.**

Die Eisenbestimmung geschah durch Aufschluß im Nickeltiegel.

Der Ferrophosphor lag in groben Stücken vor. Er wurde gepulvert und gut durchmischt, um ein chemisch homogenes Material zu erhalten. Die Analyse ergab:

22,72% P; 0,34% Mn; 0,076% C; 0,00% Si; 76,68% Fe.

Der Aufschluß geschah mit Na_2O_2 im Nickeltiegel, um auch das Eisen bestimmen zu können.

Die Analyse des Elektrolyteisens ergab:

99,93% Fe

2. Die Herstellung der Schmelzen

Das Gewicht einer Schmelze beträgt 40 g. Die Schmelzen wurden im Kohle-Spirale-Vakuumofen angefertigt. Da aber der Phosphor bei einem Vakuum von 0,04 mm HgS stark destillierte, war es notwendig, unter Druck zu schmelzen. In den bis auf 0,04 mm HgS ausgepumpten Vakuumofen mit verschraubbarem Deckel wurde Stickstoff eingeleitet (98,9 Vol.-% N_2 und 1,10 Vol.-% O_2) und der Überdruck durch ein Ventil so reguliert, daß er nicht 20—30 mm HgS übersteigt.

Als Tiegelmaterial diente Magnesiumoxyd. Der Tiegel wurde von der Schmelze nicht angegriffen. Der erkaltete Regulus wurde gespaltet und längs und quer angeschliffen. Zeigten sich Seigerungen, was meistens der Fall war, so zertrümmerte man den gesamten Regulus und schmelzte ihn noch einmal im Ofen ein. Von dem nunmehr homogenen Regulus wurde ein Stück für den Schliff weggenommen, der Rest zertrümmert. 2—3 g brauchte man für die chemische Analyse, den Rest für die thermische Analyse.

3. Die chemische Analyse

Die Legierungen wurden mit Na_2O_2 im Eisentiegel aufgeschlossen. Nach wiederholtem Abrösten befindet sich das Silicium als SiO_2 im Filter, welches verascht und gewogen wurde. Im Filtrat wird der Phosphor als Phosphorammoniummolybdat gefällt und nach Meinecke als Phosphormolybdänsäure $24\,MoO_3 \cdot P_2O_5$ gewogen. Es wurden immer Parallelbestimmungen ausgeführt. Ebenfalls wurde der Einfluß des Eisentiegelmaterials auf die Analysenwerte festgestellt.

4. Die thermische Analyse

Die thermische Untersuchung wurde im Tammann'schen Kohlerohrkurzschlußofen ausgeführt. Es kam vor allem darauf an, den Abbrand herabzudrücken. Deshalb wurden die Versuche in einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Eine Beeinflussung der thermischem Effekte durch Lösung von Stickstoff im metallischem Bade oder durch Bildung von Nitriden konnte durch Vergleichsschmelzen, die im Vakuum hergestellt wurden, und in Argonatmosphäre thermisch analysiert wurde, nicht festgestellt werden. Es wurden sowohl Erwärmungs- wie Abkühlungskurven aufgenommen.

5. Herstellen und Ätzen der Schliffe

Die phosphorreichen Schmelzen mußten sehr vorsichtig geschmirgelt und sehr lange poliert werden, da sie sehr spröde waren. Fernerhin mußte auf die Seigerung geachtet werden. Deshalb wurden die meisten Stücke längs und quer angeschliffen. Als Ätzmittel erwies sich Königswasser für die hochkonzentrierten Schmelzen als sehr gut. (Ätzung der Schliffe des Schnittes *a*—*a* und *b*—*b*.) Das Silicid FeSi und die siliciumreichen Legierungen wurden mit einem Gemisch von 1 Teil Salpetersäure, 2 Teilen Flußsäure und 2 Teilen Glycerin[1]) geätzt. Alle übrigen Schmelzen ätzte man mit Ammoniumpersulfatlösung.

[1]) Stahl u. Eisen 1928, S. 1180.

6. Glühversuche

Die Glühversuche wurden im Vakuum ausgeführt. Eine Quarzröhre, an dem einen Ende zugeschmolzen, am anderen durch eine eingeschliffene Kühlkappe verschlossen, wurde durch einen Widerstandsofen erhitzt. Der Temperaturunterschied zwischen Meßstelle und Glühkörper betrug bei 1000° C etwa 10° C. Ein Abbrand während des Glühens konnte nicht festgestellt werden.

Die Versuchsergebnisse

1. Die Schnitte

Die Tabelle 1 zeigt die Schmelztemperaturen der Verbindungen Fe_2P und FeSi. (Fe_2P 21,74% P, FeSi 33,63% Si.)

Tabelle 1

Konzentration in %	Schmelztemp. in °C	Verfasser
21,00 P	1345	Konstantinow[1])
21,74 P	1365	Haughton[2])
21,98 P	1360	Hummitzsch
33,68 Si	1463	Kurnakow u. Urasow[3])
32,35 Si	1445	Hummitzsch

Der Schnitt: Fe_2P-FeSi, *a*—*a*

Der Schnitt Fe_2P-FeSi, *a*—*a* soll die Selbständigkeit des Systems Fe-Fe_2P-FeSi begründen. Die Fig. 5 zeigt das Schnittdiagramm. Alle Erwärmungs- wie Abkühlungskurven des Schnittes *a*—*a* haben einen Knick- und einen Haltepunkt (vgl. Fig. 5). Der Haltepunkt liegt bei 1185° C.

Das Schnittdiagramm Fe_2P-FeSi ist ein quasibinäres, in welchem Fe_2P und FeSi als Komponenten eines Systems auftreten, die im flüssigen Zustande völlig löslich und im festen Zustande völlig unlöslich sind. Im Punkte *h* befindet sich bei 1185° C ein binäres Eutektikum. (15,0% Si, 12,05% P, 1185° C.)

Fernerhin wurden die eutektischen Haltezeiten durch Interpolation aus den Abkühlungskurven bestimmt, und in das Diagramm eingezeichnet.

Das binäre Schnittdiagramm Fe_2P-FeSi berechtigt, das Dreistoffsystem Fe-Fe_2P-FeSi als ein selbständiges System anzunehmen.

---

[1]) Konstantinow, Z. anorg. Chem. **66** (1910), 218.

[2]) Haughton, Journ. Iron Steel Inst. 1927, S. 428.

[3]) Kurnakow u. Urasow, Z. anorg. u. allg. Chem. **123** (1922), 95.

Der Schnitt Fe_3P–FeSi, *b*—*b*

Der Schnitt *b*—*b* soll entscheiden, ob der Fall a oder b (vgl. S. 3 bzw. 4) gültig ist.

Die Verbindung Fe_3P mit 15,58% P ist nach den meisten Untersuchungen eine inkongruent schmelzende Verbindung, d. h. sie zer-

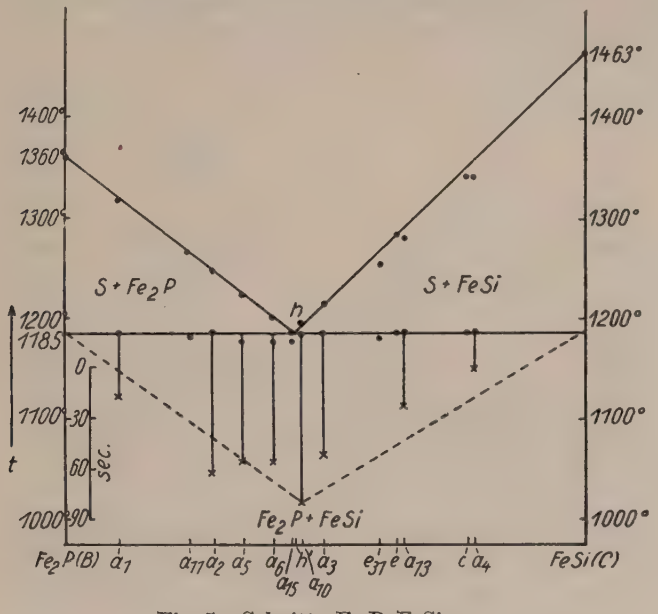

Fig. 5. Schnitt: Fe_2P–FeSi, *a*—*a*

fällt während des Schmelzens in Schmelze und in Fe_2P-Kristalle, die bei höherer Temperatur schmelzen. Die Tabelle 2 gibt die bis jetzt gefundenen Schmelztemperaturen an.

Tabelle 2

Konzentration in %	Schmelztemp. in °C	Verfasser
15,60 P	1185 1166	Haughton
15,60 P	1165 1155	Konstantinow
15,45 P	1173 1165	Hummitzsch

Die Fig. 6 zeigt das Schnittdiagramm *b*—*b*. Die Liquiduslinie *D m* hat ein Maximum. Zunächst wird der Anschein erweckt, als ob dem Maximum eine singuläre ternäre Kristallart etwa von der Konzentration $2Fe_3P \cdot FeSi$ (5,88% Si, 12,9% P) entspräche. Die Konzentration der vermutbaren Verbindung liegt nahe der

Schmelze b_3 (vgl. Fig. 6). In den Schliffen der Schmelzen b_3, b_{12} und b_4 konnte aber keine neue Kristallart gefunden werden. Die Abkühlungskurven dieser Schmelzen zeigen als Primäreffekt immer einen Knickpunkt. Ein einer nonvarianten Schmelztemperatur entsprechender Haltepunkt konnte nicht gefunden werden. Somit ist die Annahme für die Existenz einer ternären Verbindung von der Form $2Fe_3P \cdot FeSi$ hinfällig. Das Ansteigen der Liquiduskurve läßt

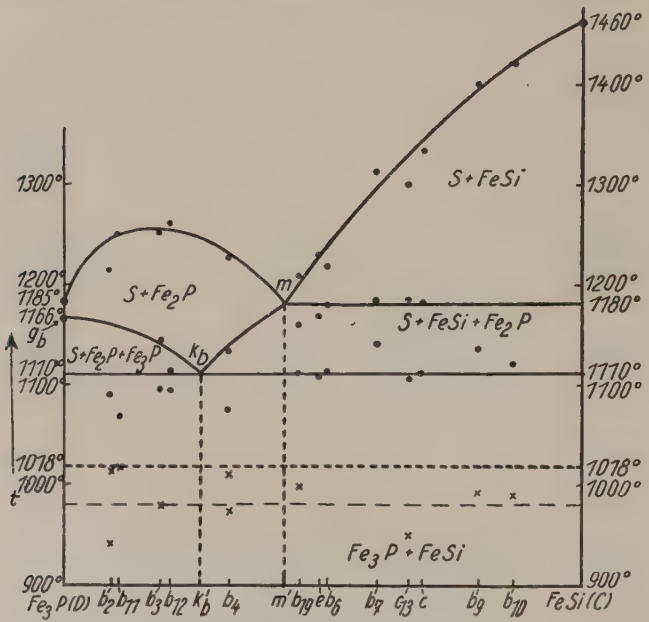

Fig. 6. Schnitt: Fe_3P–FeSi, b—b

sich vielmehr aus dem ternären Schaubild erklären. Fig. 7 zeigt die Isothermen der Schmelztemperaturen zugehöriger Schmelzen. Dieses Bild erklärt ohne weiteres das Ansteigen und Abfallen der Kurve $D\,m$. Die primären Temperaturen rechts von m' steigen bis zum Punkte C an.

Die Schmelze b_{19} hat die tiefste Schmelztemperatur. Ihre primäre Kristallisation ist andersartig als die der Schmelzen b_4 und b_{12}. Die Menge der Primärkristallisation der Schmelze b_{19} ist in ihrem Schliffbild sehr gering, der größte Teil ist eutektisch. Die Konzentration des binären Eutektikums m' beträgt: 14,42% Si, 8,95% P, 1180° C.

Die sekundären und tertiären Effekte der Abkühlungskurven aller Schmelzen des Schnittes b—b sind Unterkühlungen unterworfen.

Die Erhitzungskurven zeigen Effekte von sehr geringer Intensität an. So war es außerordentlich schwierig, die richtigen Temperaturen zu finden. Die Temperaturen sekundärer Kristallisation der Schmelzen links von m' haben im Punkte k_b ihren niedrigsten Wert und steigen von da an nach m wieder an. Rechts von m' bleiben die Temperaturen bei 1180° C konstant. Alle Schmelzen haben einen tertiären Effekt bei 1110° C. Ebenso weisen alle Schmelzen mit Ausnahme von b_{12} und b_6 einen vierten Effekt bei 950—1000° C auf der Abkühlungskurve, auf der Erwärmungskurve einen solchen von geringerer Intensität bei 1000 bis 1020° C auf.

Das Schnittdiagramm b—b stimmt in seinem Wesen mit dem theoretischem Diagramme D—C, Fall a auf S. 5 überein. Somit scheidet für die weitere Betrachtung der Fall b aus. Der Fall a (vgl. Fig. 1) hat bei der Temperatur t_k ein Übergangsgleichgewicht:

$$k' + B = D + C$$

oder

$$k' + Fe_2P = Fe_3P + FeSi,$$

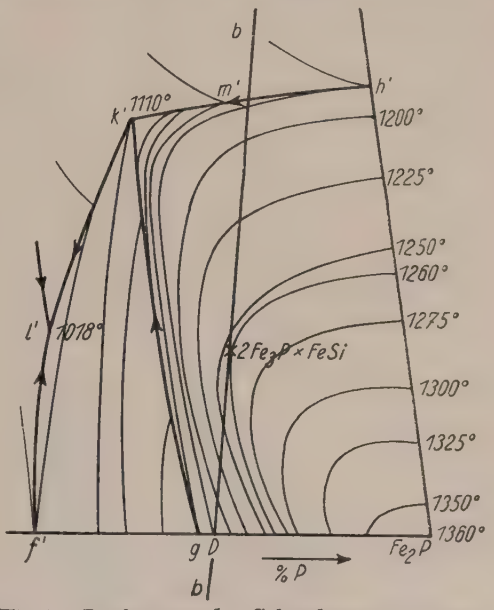

Fig. 7. Isothermen der Schmelztemperaturen

ferner bei t_l ein ternäres Eutektikum l. $l' = M_l + C + D$ oder $l' =$ Eisenmischkristall $M_l + Fe_3P + FeSi$.

Die Horizontale bei 1110° C entspricht dem nonvarianten Gleichgewichte k bei t_k. Der Punkt k_b ist ein Punkt der Konoden k-Fe_2P. Die Horizontale bei 1018° C fällt mit der eutektischen Temperatur t_l zusammen. Das läßt darauf schließen, daß das nonvariante Gleichgewicht k sich nicht vollständig eingestellt hat. Die Restschmelze ist im ternären Eutektikum l erstarrt.

Die Parallelschnitte c—c und e—e (vgl. Figg. 9 und 10) sollen die Temperaturen und Konzentrationen der nonvarianten Gleichgewichte k und l bestimmen.

Der Parallelschnitt c—c mit 5% P (Fig. 9)

Die Schmelzen c_{18} und c_5 haben die niedrigsten Temperaturen primärer Kristallisation. Wie aus ihren Schliffbildern hervorgeht, liegt zwischen beiden Konzentrationen das binäre Eutektikum s. Der Verlauf der Temperaturen sekundärer Kristallisation der um-

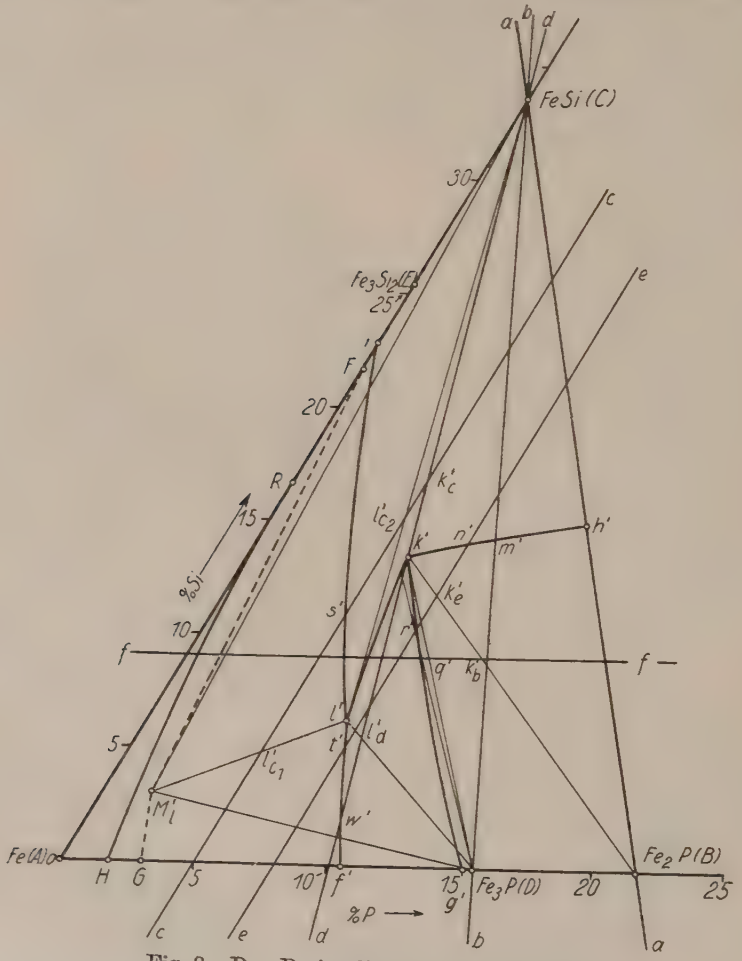

Fig. 8. Das Dreistoffsystem Fe–Fe_2P–FeSi

liegenden Schmelzen c_7, c_4 und c_8 bestätigen seine Existenz. Das binäre Eutektikum s besteht aus gesättigten Mischkristallen und FeSi-Kristallen.

Alle Schmelzen innerhalb des Konzentrationsgebietes c_{11} bis b (Schnittpunkt der Geraden b—b mit c—c, vgl. Fig. 8) erstarren im

ternären Eutektikum l bei 1018° C. Der Punkt l_{c_1} liegt auf der Konoden ternär gesättigter Mischkristall M_l nach dem Eutektikum l, der Punkt l_{c_2} auf der Konoden FeSi nach dem Eutektikum l (Fig. 8).

Die Schmelzen c_6, c_{12}, c_{19}, c_{16} und c_{13} haben als tertiären Effekt das Übergangsgleichgewicht k bei 1110° C. Der Punkt k_c ist ein

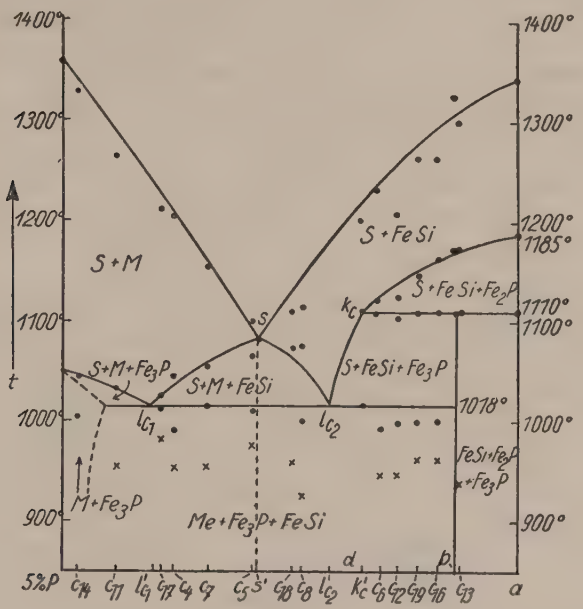

Fig. 9. Parallelschnitt: c—c, 5% P

Punkt der Konoden k-FeSi. Somit haben alle thermischen Kurven des Konzentrationsgebietes d bis b vier Effekte:

1. Effekt der Primärkristallisation von FeSi,
2. Effekt der binären Kristallisation von FeSi + Fe_2P,
3. Effekt des Übergangsgleichgewichtes k,
4. Effekt des ternären Eutektikums.

Innerhalb des Gebietes b—a gibt es nur drei Effekte (Fig. 9):

1. Effekt der Primärkristallisation von FeSi,
2. Effekt der binären Kristallisation von FeSi + Fe_2P,
3. Effekt des Übergangsgleichgewichtes k.

Ein eutektischer Haltepunkt kann aber hier erscheinen, wenn die Reaktion bei k nicht vollkommen verläuft (vgl. Schmelze c_{13} in Fig. 8).

Durch den Punkt l_{c_2} ist eine Konode des ternären Eutektikums, durch den Punkt k_e eine Konode des Übergangsgleichgewichtes bestimmt. l_{c_1} kann nicht herangezogen werden, da die Konzentration des für eutektische Temperatur gesättigten ternären Mischkristalls M_l nicht bekannt ist.

Der Parallelschnitt *e*—*e*, mit 8% P (Fig. 10)

Es werden 4 Felder primärer Kristallisation geschnitten, nämlich: Eisenmischkristall, Fe_3P, Fe_2P und FeSi. Folglich schneiden sich die Liquiduslinien in 3 Punkten.

t	5,25% Si,	8,00% P.	1027° C
r	10,65% Si,	8,00% P.	1118° C
n	14,15% Si,	8,00% P.	1147° C.

t und *n* sind binäre Eutektika, *r* ist ein Umwandlungsgleichgewicht. Das binäre Eutektikum des Schnittes *e*—*e* besteht aus Mischkristall und Fe_3P, das binäre Eutektikum *s* des Schnittes *c*—*c* aus Mischkristallen und FeSi. Aus der Tatsache, daß der Schnitt *e*—*e* eine andere Fläche primärer Kristallisation schneidet als *c*—*c*, folgt, daß das ternäre Eutektikum *l* zwischen beiden Schnitten liegen muß (vgl. Fig. 8). Alle Schmelzen im Konzentrationsgebiete c_1 bis *b* (Schnittpunkt der Geraden *e*—*e* mit *b*—*b*) erstarren im Eutektikum *l* bei 1018° C (Fig. 10). Der Punkt l_e ist somit ein Punkt der Konoden Fe_3P-*l*. Alle Schmelzen im Gebiete *b*—*a* erstarren bei 1110° C im Gleichgewichte *k*. Der Punkt k_e liegt auf der Konoden Fe_2P-*k*. Auch das Übergangsgleichgewicht *k* liegt zwischen den Schnitten *c*—*c* und *e*—*e*. Sonst wäre ein Schnitt der binären Raumkurve *h k* im Punkte *n* nicht möglich.

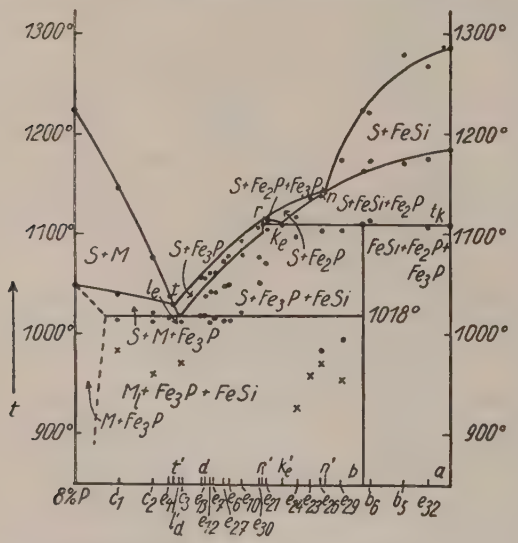

Fig. 10. Parallelschnitt: *e*—*e*, 8% P

Ferner sei darauf hingewiesen, daß die Temperaturkurve sekundärer Kristallisation im Punkte r_1 eine Unstetigkeit hat. Die Konode des Primärkristalls Fe_3P nach der Schmelze r' (Fig. 8) und ihrer unmittelbar benachbarten Schmelzen schneidet die Raumkurve $k\,l$ nicht in einer unmittelbar unterhalb von t_k liegenden Temperatur, sondern meßbar tiefer. Dasselbe findet man in verstärktem Maße im Schnitte f—f bei der Konzentration q'. (Vgl. Fig. 8.)

Der Schnitt f—f liefert nichts Neues.

2. Das ternäre Eutektikum l

Nach den bisherigen Versuchsergebnissen liegt im Schnittpunkte der Konoden FeSi—l und Fe_3P—l das ternäre Eutektikum. Die Konoden FeSi—l ist bestimmt durch die Punkte l_{c_2} aus dem Schnitt c—c, l_f aus dem Schnitt f—f, die Konode Fe_3P bis l durch die Punkte l_e aus Schnitt e—e und l_d aus Schnitt d—d. Da diese Punkte nicht genau geometrisch festlegbar sind (dazu wäre eine große Anzahl von Schmelzen notwendig), ist es das gegebene, die eutektische Konzentration durch Schmelzen im Konzentrationsgebiet des Schnittpunktes der Konoden festzustellen. Einen weiteren Anhalt gibt die Temperatur des binären Eutektikums t des Schnittes e—e. Sie liegt nur wenige Grade über der Temperatur des ternären Eutektikums l. Mithin muß die Konzentration des ternären Eutektikums l nahe am Schnitt e—e liegen. Die Schmelze e_4 hat die tiefste primäre Schmelztemperatur von 1035° C. Ihr Schliff ist über 90% eutektisch (Fig. 24). Die Konzentration des ternären Eutektikums l beträgt:

6,35% Si, 7,45% P, 86,20% Fe. 1018° C.

3. Das Übergangsgleichgewicht k

Der Zustandspunkt der Schmelze k des Übergangsgleichgewichtes $k' + Fe_2P = Fe_3P + FeSi$ liegt im Schnittpunkte der Konoden FeSi—k, bestimmt durch k_c des Schnittes c—c und der Konoden Fe_2P—k bestimmt durch k_f des Schnittes f—f, und k_e des Schnittes e—e (vgl. Fig. 8).

Der Schnitt d—d (vgl. Fig. 11) ist in der Richtung der Konoden FeSi—k geführt. Alle Schmelzen innerhalb des Konzentrationsgebietes k'—FeSi dürfen keine Effekte binärer Kristallisation von Fe_2P und FeSi enthalten. Die Schmelzen c_{15}, b_9 und b_{10} haben diese nicht, sie sind somit Schmelzen des Schnittes d—d. Ihre thermischen Kurven haben einen Primäreffekt der FeSi-Kristallisation, einen des

Umwandlungsgleichgewichtes k bei 1110° C und einen des ternären Eutektikums l bei 1018° C. Der Punkt k' des Schnittdiagrammes entspricht der Konzentration der am Umwandlungsgleichgewicht beteiligten Schmelze k. Ihre Konzentration beträgt:

13,55% Si, 6,00% P, 80,45% Fe. 1110° C.

Das Schliffbild der Schmelze e_{25} (Fig. 27) zeigt größtenteils eutektische Strukturen von Fe_3P- und FeSi-Kristallen, daneben etwas Eutektikum l.

Somit sind die wichtigsten Temperaturen und Konzentrationen des ternären Zustandsdiagramms Eisen–Eisenphosphid–Eisensilicid

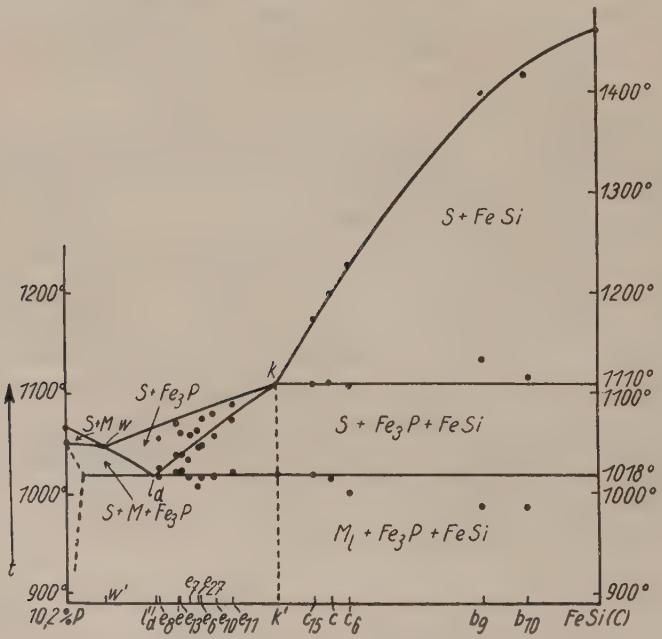

Fig. 11. Schnitt: d—d

bestimmt. Die binären Raumkurven lassen sich ohne weiteres aus den Schnittdiagrammen konstruieren.

4. Erläuterungen zu den Ergebnissen der thermischen Analyse

Folgende Bemerkungen kennzeichnen einige Abweichungen der Beobachtungen von den theoretisch zu erwartenden Effekten.

a) Die zur Primärkristallisation von Fe_2P entwickelte Wärmemenge reicht nicht aus, einen deutlichen Effekt der Schmelztemperaturen anzugeben. Dies gilt für die Schmelzen der Schnitte:

a—a im Gebiete Fe_2P—h'
b—b „ „ Fe_3P—m'.

b) Die thermischen Effekte der Reaktion $S + Fe_2P = Fe_3P$ sind einerseits starken Unterkühlungen unterworfen, andererseits verläuft diese Reaktion nicht quantitativ (vgl. $g_b k_b$ des Schnittes b—b). Es wird immer eine Restschmelze bleiben, die im Eutektikum l erstarrt. Die Horizontale bei 980° C des Schnittes b—b ist die eutektische Erstarrungstemperatur der Restschmelzen. Eine solche Erstarrung ist immer starken Unterkühlungen unterworfen, da die erstarrende eutektische Masse sehr klein ist und die freiwerdende Wärme nicht ausreicht, die einmal unterkühlte Schmelze bis zur normalen eutektischen Temperatur zu erwärmen.

c) Die Parallelschnitte c—c, e—e und f—f zeigen ebenfalls starke eutektische Unterkühlungen. Die Erwärmungskurven aller Schmelzen haben bei etwa 1018° C einen Haltepunkt, während die Abkühlungskurven bei dieser Temperatur keinen Effekt haben, sondern einen solchen 50° C tiefer mit Temperatursprüngen. Je weiter die Konzentration der Schmelze von der eutektischen Mischung entfernt ist, um so kleiner ist die erstarrende eutektische Masse, um so größer ist die eutektische Unterkühlung.

d) Thermische Effekte — hervorgerufen durch die Verbindung Fe_3Si_2 — konnten nicht festgestellt werden.

Die Schliffbilder

Die Betrachtung der Schliffbilder geschieht in Reihenfolge der Schnitte. Es ist im Rahmen vorliegender Arbeit natürlich nicht möglich alle Schliffbilder zu bringen, deshalb sollen nur die charakteristischen folgen.

Der Schnitt a—a (Fig. 5)

Die Schliffbilder des quasibinären Schnittes a—a dürfen nur die Kristallarten Fe_2P und FeS enthalten. Alle Schliffe des Konzentrationsgebietes Fe_2P—h' müssen Fe_2P-Kristalle, alle des Gebietes FeSi—h' FeSi-Kristalle als Primärkristalle haben. Fe_2P bildet weiße, nadelige, von Königswasser schwer angreifbare Kristallite (Fig. 12), FeSi dreieckige graue Kristallite, die aber von Königs-

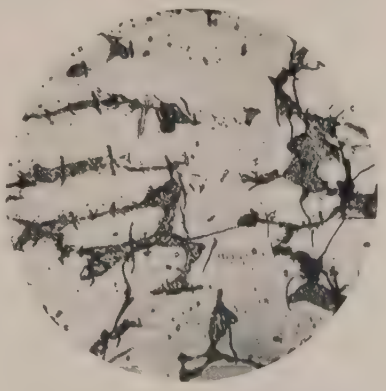

Fig. 12. a_1, 3,52% Si, 20,06% P 170×

wasser angegriffen werden (Fig. 13). Aus der Ätzwirkung geht hervor, daß alle Fe_2P-Kristallite im Relief erscheinen. Alle Schmelzen des Schnittes a—a haben ein gemeinsames Eutektikum, bestehend aus

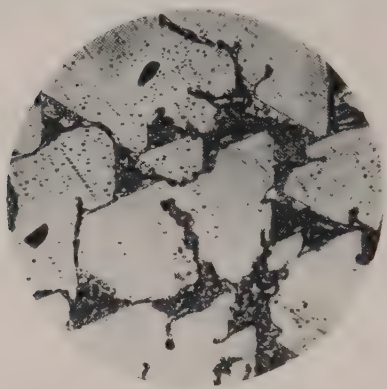

Fig. 13. a_4, 26,25% Si, 4,43% P 170×

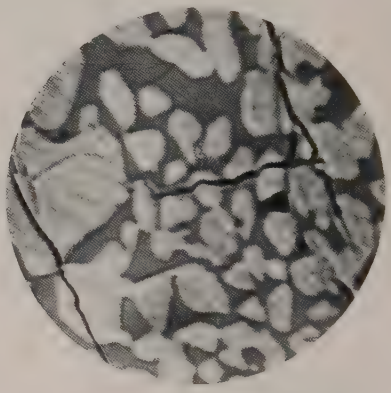

Fig. 14. a_{10}, 15,21% Si, 12,12% P 600×

Fe_2P- und FeSi-Kristalliten. Die hellere Kristallart des Eutektikums ist der nadelige Fe_2P-Kristallit, die graue, dreieckige, tieferliegende der FeSi-Kristallit. Fig. 14 zeigt das Eutektikum bei 600facher Vergrößerung.

Die Schliffbilder des Schnittes a—a sind ein erneuter Beweis dafür, daß der Schnitt Fe_2P–FeSi quasibinär ist.

Der Schnitt b—b, Fe_3P–FeSi (Fig. 6)

Alle Legierungen des Schnittes Fe_3P–FeSi dürfen im Gleichgewichte nur die beiden Kristallarten Fe_3P und FeSi enthalten (vgl. Fall a, 2. S. 3). Der Fe_3P-Kristall bildet sich nicht primär aus der Schmelze, sondern entsteht erst durch Reaktion der flüssigen mit schon gebildeten Fe_2P-Kristallen längs der Raumkurve $g\,k$, deren Temperaturen die Kurve $g_b\,k_b$ im Schnittdiagramm b—b darstellt. Erreicht die Restschmelze die Konzentration k', so stellt sich das Gleichgewicht: $k + Fe_2P = Fe_3P + FeSi$ ein. Bei dieser Reaktion werden sowohl Schmelze k als auch Fe_2P-Kristalle vollkommen zur Bildung von Fe_3P- und FeSi-Kristallen verbraucht. Damit ist die Reaktion beendet. Die Kristallstruktur des Übergangsgleichgewichtes k besteht aus eutektisch angeordneten FeSi + Fe_3P-Kristallen.

Die Reaktion $S + Fe_2P = Fe_3P$ verläuft meist nicht quantitativ. Die Folge ist, daß ein Überschuß an Schmelze bleibt, der auch bei der Reaktion des Übergangsgleichgewichtes nicht auf-

gebraucht wird. Die noch bleibende Restschmelze erstarrt im Eutektikum *l*. Die vorausgeschickten Erläuterungen des Kristallisationsvorganges sind für die Beurteilung der Schliffbilder sehr wichtig.

Schmelzen im Gebiete Fe_3P—*m'*. — Die Fe_3P-Kristallite erscheinen im Gemenge mit anderen Kristallen als Vierecke. Die Schmelze b_2 zeigt helle primäre Fe_2P-Kristallite, die von Kristallen mit Querrissen umgeben sind. Ebengenannte Schmelze wurde längs und quer angeschliffen. Im quer angeschliffenen Teile treten die Risse im beschränktem Maße auf. Betrachte die Figg. 15 und 16. Bei starker Vergrößerung erkennt man, daß die rissigen Kristalle

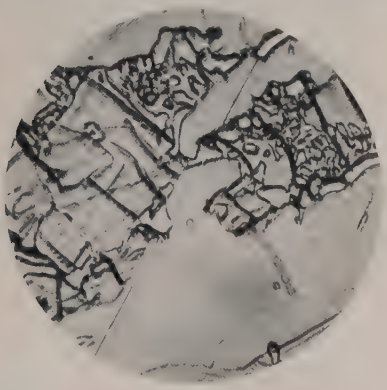

Fig. 15. b_2, 3,04% Si, 14,00% P 600× längs angeschliffen

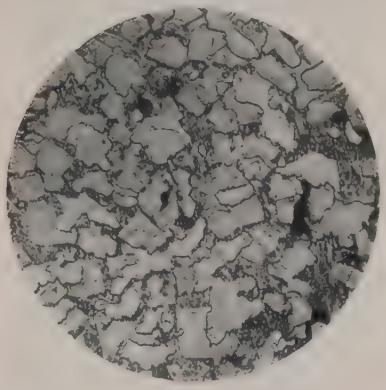

Fig. 16. b_{11}, 3,38% Si, 15,15% P 170× quer angeschliffen

sich als viereckige Fe_3P-Kristallite erweisen (Fig. 15). Man kann wohl annehmen, daß Spannungen die Ursache der Risse waren.

Die Figg. 15 und 16 sind die typischen Vertreter einer unvollkommenen peritektischen Reaktion. Der aus der Reaktion zwischen flüssiger Schmelze und Fe_2P-Kristall hervorgegangene Fe_3P-Kristall umlagert den Fe_2P-Kristall und verhindert der Schmelze den Zutritt zum Fe_2P-Kristall. Somit wird der Ablauf der Reaktion durch sein eigenes Reaktionsprodukt verhindert. Glüht man aber solche Schmelzen 3 Stunden im Bereiche ihrer Umwandlungstemperaturen zwischen 1150 und 1085° C, so wandeln sich die Fe_2P-Kristalle in viereckige Fe_3P-Kristalle um, betrachte Fig. 17. Fernerhin sieht man die Strukturen des Gleichgewichtes *k*. Fig. 18 löst die Struktur des Übergangsgleichgewichtes in 2 Kristallarten auf. Im Relief erscheint der FeSi-Kristall. (Die Verbindung FeSi wird von Königswasser weniger angegriffen, als der Fe_3P-Kristall zum Unterschied von Fe_2P.)

Die Schmelze b_{19} hat größtenteils eutektische Strukturen. Auch hier ist eine unvollkommene Reaktion zu beobachten. Die Restschmelze ist im ternärem Eutektikum l erstarrt. Auch die ther-

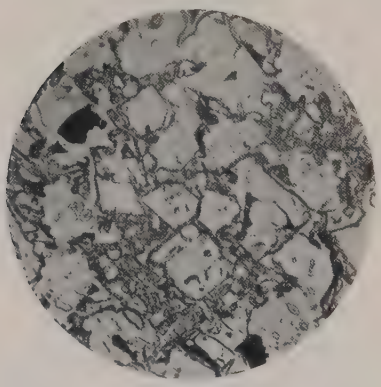

Fig. 17. b_{11}, 3,38% Si, 15,15% P 170×
3 Stunden geglüht im Intervall:
1150—1085° C

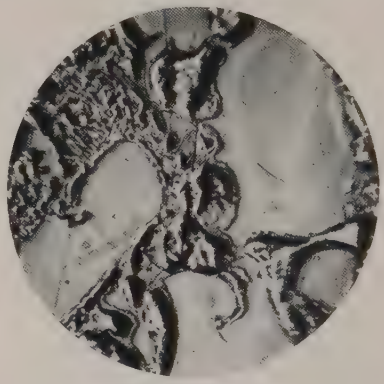

Fig. 18
b_{12}, 6,80% Si, 12,47% P 600×

mische Analyse dieser Schmelze zeigt bei 950° C eutektische Unterkühlungen auf der Abkühlungskurve.

Schmelzen im Konzentrationsgebiete m'—FeSi. — Die primären FeSi-Kristalle sind von eutektischen Strukturen, die nicht genau identifiziert werden können, umgeben. Fig. 19 läßt zwei eutektische Strukturen gut unterscheiden. Ob der helleren Struktur der Übergang k und der dunkleren das ternäre Eutektikum l entspricht, läßt sich nicht entscheiden.

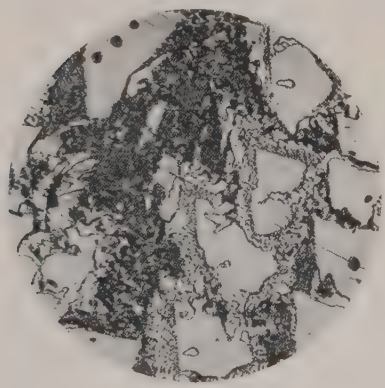

Fig. 19. b_6, 17,02% Si, 7,79% P 170×

Zusammenfassend kann wohl gesagt werden, daß infolge unzulänglicher Reaktion sowohl der primären Fe_2P-Kristalle mit der Schmelze zu Fe_3P-Kristallen, wie mit der Konzentration k' im Übergangsgleichgewichte, zur Bildung von Gefügen geführt haben, die den Gleichgewichten nicht entsprechen. Wäre die Abkühlung der Schmelze ideal verlaufen, d. h. hätte sich bei jeder Temperatur das entsprechende Gleichgewicht eingestellt, so dürften die Schliffbilder nur die beiden Kristallarten Fe_3P und FeSi enthalten. —

Die ternären eutektischen Strukturen der Schliffbilder des Schnittes *b—b* erklären ohne weiteres die durch die thermische Analyse gefundenen Unterkühlungen im Temperaturintervall 980—1018° C (vgl. Fig. 6).

Der Parallelschnitt *c—c* mit 5% P (Fig. 9)

Die Ebene *c—c* schneidet sowohl die Fläche primärer Kristallisation ternärer Mischkristalle, wie die primärer FeSi-Kristalle (Fig. 8).

Das Konzentrationsgebiet 5% P bis *s'* enthält alle Legierungen primärer Mischkristallbildung. Bildet sich ein Mischkristall aus der Schmelze, so ändert sich mit fallender Temperatur sowohl die Konzentration des gebildeten Kristalls, wie auch die der Schmelze. Ein Mischkristall ist ein in sich homogener Kristall, in dem die beteiligten Komponenten gelöst sind. Soll nun der gebildete Mischkristall mit der jeweiligen Schmelze im Gleichgewicht sein, so ist es erforderlich, daß sich die Konzentrationen innerhalb des Kristalls durch Diffusion so ausgleichen, daß immer Gleichgewicht besteht zwischen den Konzentrationen der Schmelze und des Mischkristalls. Bildet sich also aus einer ternären Schmelze, die im Eutektikum erstarrt, ein Mischkristall, so muß sich die Konzentration des primär gebildeten Kristalls in dem Erstarrungsintervall durch Diffusion so ausgleichen, daß bei der eutektischen Temperatur nur der für eutektische Temperatur ternär gesättigte Mischkristall M_l besteht. Die Fig. 20 zeigt primäre Mischkristalle. Sie sind nicht homogen. Ein weißer Kern wird von einem dunkleren Bestandteil umgeben. An Hand der Ätzwirkungen konnte festgestellt werden, daß der hellere Bestandteil phosphorarm, der dunklere phosphorreich ist. (Der phosphorreiche, ternär gesättigte Mischkristall erscheint bei der Ätzung mit Ammoniumpersulfat schwarz, Fig. 24.) Diese Tatsache läßt auf eine Schichtkristallbildung schließen, hervorgerufen durch zu geringe Diffusionsgeschwindigkeit. Die Mischkristalle werden von eutektischen Strukturen umsäumt.

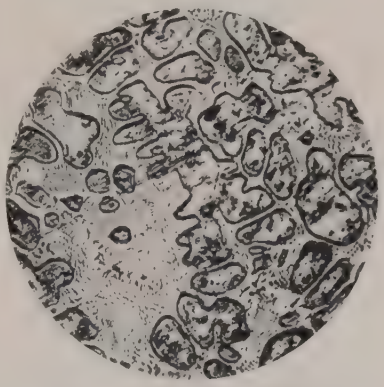

Fig. 20. c_{11}, 3,28% Si. 4,57% P 170 ×.

Das Konzentrationsgebiet *s'—a*. — Die primären dreieckigen FeSi-Kristallite der Figg. 21 und 22 werden von einem dunkleren, außerordentlich feinen, binärem Eutektikum, das noch eine weiße

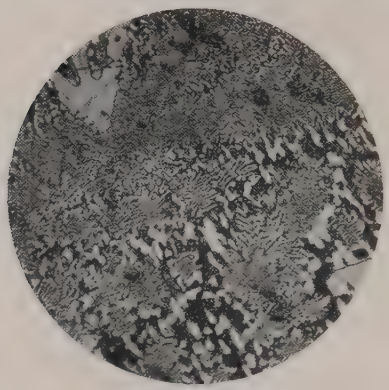

Fig. 21. c_{18}, 12,88% Si, 5,07% P 170×

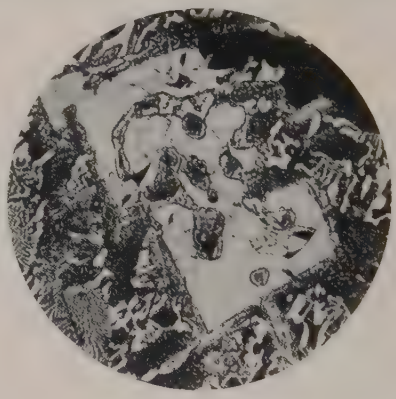

Fig. 22. c_{15} 15,92% Si, 5,18% P 170×

Kristallart in sich einschließt, umgeben. Es ist zu vermuten, daß die neu auftretende weiße Kristallart die Verbindung Fe_3Si_2 ist. Auf die Eigenart ihres Auftretens wird in einer folgenden Arbeit

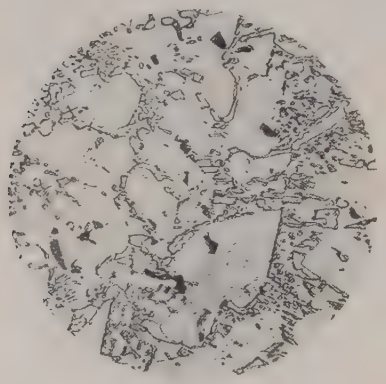

Fig. 23. c_{19}, 20,30% Si, 4,53% P 170×

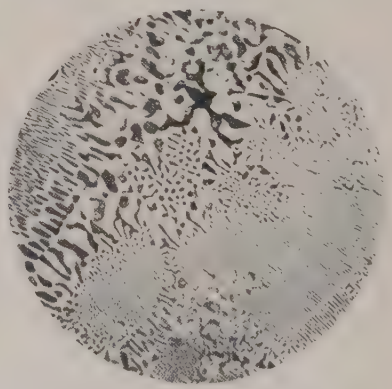

Fig. 24. e_4, 5,62% Si, 7,85% P 180×

eingegangen werden. Außerdem sieht man in den genannten Figuren ternäres Eutektikum *l*. Die Legierung c_{19} in Fig. 23 hat einen großen Anteil an primären FeSi-Kristallen, einen geringen an sekundären Fe_3P + FeSi-Kristallen.

Der Parallelschnitt *e—e*, 8% P (Fig. 10)

Es werden die Flächen primärer Kristallisation des Mischkristalls, der Verbindungen Fe_3P, Fe_2P und FeSi geschnitten. Fig. 24

der Schmelze e_4 zeigt neben Mischkristallen und binärem Eutektikum ternäres Eutektikum. Die Fig. 25 wie die Fig. 26 zeigt primäre Fe_3P-Kristalle, deren Menge gering ist. Aber der Anteil

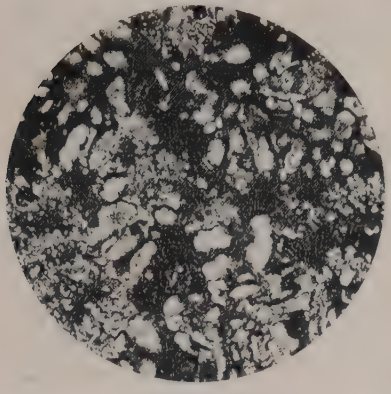

Fig. 25. e_{20}, 7,35% Si, 7,75% P 180×

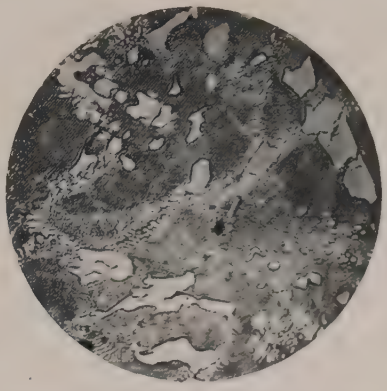

Fig. 26. e_{11}, 10,50% Si, 7,35% P 180×

an eutektischen Strukturen ist groß. Dies besagt, daß ihre Legierungen nahe der Raumkurve $k\,l$ (Fig. 8) liegen. Die außerordentlich feine Verteilung des binären wie ternären Eutektikums ist vorläufig nicht erklärbar. Kochende neutrale Pikratlösung färbt die Primärkristalle braun, somit ist eine weitere Identifizierung für die primären Fe_3P-Kristalle erbracht.

Das Schliffbild der Schmelze e_{25} in Fig. 27 hat einen ganz anderen Habitus als das der Schmelze e_{11} in Fig. 26. Hier sieht man die Struktur des Übergangsgleichgewichtes k, welches aus einer eutektischen Anordnung von Fe_3P und FeSi-Kristalliten besteht. Die Schliffbilder von e_{21}, e_{23} und e_{24} haben denselben Habitus. Diese Schmelzen liegen im Konzentrationsgebiete Fe_3P g' k' FeSi. Hier werden alle aus der Schmelze gebildeten Fe_2P-Kristalle restlos in Fe_3P-Kristalle verwandelt. Die Schliffbilder zeigen neben der Struktur des Übergangsgleichgewichtes k auch ternäres Eutektikum l. Alle Schmelzen im Gebiete n' bis a (Fig. 10) haben primäre FeSi-Kristalle. Die Schmelze e_{29}

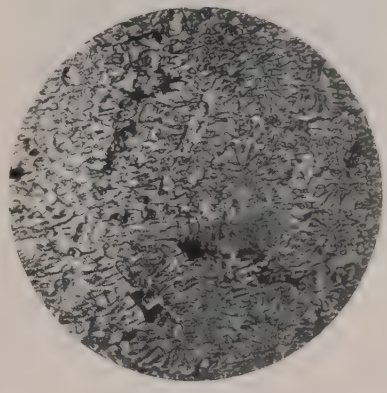

Fig. 27. e_{25}, 13,38% Si, 7,38% P 180×

liegt im Gebiete n'—b, hier sieht man sowohl die Struktur des Übergangsgleichgewichtes, wie die des ternären Eutektikums. Die Schmelze b_6, Fig. 19, liegt im Konzentrationsgebiet b—a. Ihr Schliffbild darf, wenn vollkommenes Gleichgewicht besteht, kein ternäres Eutektikum enthalten. Eine Entscheidung hierüber ist vorläufig nicht möglich.

Der Schnitt d—d (Fig. 11)

Die Bilder aller Schmelzen im Konzentrationsgebiet k'—FeSi enthalten keine binäre Kristallisation von Fe_2P und FeSi-Kristallen. Neben den dreieckigen FeSi-Kristalliten sieht man das Übergangsgleichgewicht und das ternäre Eutektikum.

Der Schnitt f—f (vgl. Fig. 8)

Die Schmelze f_6 in Fig. 28 liegt im Konzentrationsgebiete FeSi–Fe_3P–Fe_2P. Hier bestehen folgende Reaktionen:

$S + Fe_2P = Fe_3P + FeSi$ oberhalb der Temperatur t_k,
$Fe_2P = Fe_3P + FeSi$ unterhalb der Temperatur t_k.

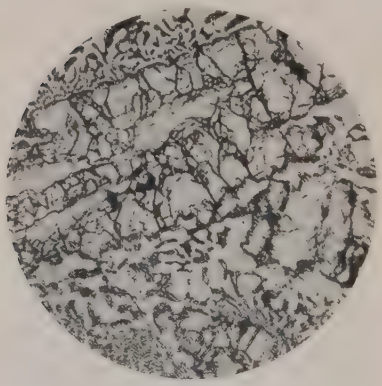

Fig. 28. f_6, 9,34% Si, 11,62% P 170×

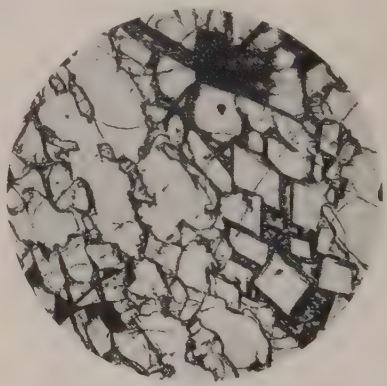

Fig. 29, b_{18}, 1,32% Si, 15,80% P 175×

Demnach dürfen die Schliffbilder in diesem Konzentrationsbereich nur die 3 Kristallarten Fe_2P, Fe_3P und FeSi enthalten. Die Figur von f_6 zeigt ein Gemisch von drei Kristallarten. Eine Identifizierung ist kaum möglich, wohl aber bei der Schmelze b_{18}, in Fig. 29, deren Konzentration auch im Dreieck FeSi–Fe_3P–Fe_2P liegt. Hier kann man deutlich die viereckigen Fe_3P-Kristallite von den weißen länglichen Fe_2P-Kristalliten unterscheiden. Fernerhin erkennt man eutektische Strukturen.

Somit wären die charakteristischsten Schliffbilder besprochen worden.

Betrachtung der Kristallstruktur des ternären Eutektikums *l*

Nach den Befunden der Mikroskopie und den Effekten der thermischen Analyse erstarrt das ternäre Eutektikum *l* zu den drei Kristallarten: „ternär gesättigter Mischkristall M_l, Eisenphosphid Fe_3P und Eisensilicid FeSi." In Fig. 24 der Schmelze e_4 sieht man eine über 90% eutektische Schmelze (geätzt mit Ammoniumpersulfat). Der gesättigte Mischkristall erscheint schwarz. In der weißen Grundmasse, die noch die beiden Kristallarten Fe_3P und FeSi enthalten soll, sind diese nicht voneinander zu unterscheiden, auch nicht bei starker Vergrößerung. Ätzt man den Schliff mit neutraler Pikratlösung (2 Stunden kochen), so müßte der Fe_3P-Kristall braun gefärbt werden, und die siliciumhaltigen Kristalle weiß bleiben. Wohl wurde eine Braunfärbung erreicht, aber eine Unterscheidung der beiden Kristallarten gelang so nicht. Ätzt man aber den abgezogenen Schliff mit verdünntem Königswasser und glüht ihn dann, so kann man an Hand der Anlauffarben die einzelnen Kristallite voneinander unterscheiden. Durch Versuche wurde festgestellt, daß der Mischkristall dunkelbraun, das Phosphid Fe_3P gelb gefärbt wird, und das Silicid Fe_3P weiß bleibt. Bei etwa 600facher Vergrößerung erkennt man, daß die eutektische Struktur aus einem schwarzbraunen (Mischkristall), einem gelben (Fe_3P) und einem weißen (FeSi) Bestandteil besteht. Die Menge des letzteren ist sehr gering. Einwandfrei nachzuweisen, daß der weiße Bestandteil FeSi-Kristall ist, ist nicht gelungen, da einerseits seine Menge sehr klein, andererseits der Mischkristall die Eigenschaft hat, sich ungleichmäßig zu färben.

Die Konzentration des ternär gesättigten Mischkristalls ist noch nicht bekannt. Wohl aber sind die Grenzkonzentrationen der ternären Mischkristalle für Raumtemperatur durch Hanemann und Voss bestimmt worden (vgl. in Fig. 8 die Linie *RH*).

Mit diesen Untersuchungen sind die wesentlichen Grundlagen für die Kenntnis des Systems Fe–P–Si gegeben hinsichtlich der Kristallisationen aus der Schmelze.

Zusammenfassung

1. Es wurden die Gestaltungsmöglichkeiten des Dreistoffsystems Fe–Fe_2P–FeSi theoretisch erwogen, ohne Rücksicht auf die sich nur langsam bildende Verbindung Fe_3Si_2.

2. Das System wurde thermisch, wie mikroskopisch untersucht.

a) Es wurde festgestellt, daß der Schnitt: Fe_2P-FeSi (a—a) quasibinär ist und somit das System Fe-Fe_2P-FeSi ein selbständiges Dreistoffsystem ist.

b) Es wurde festgestellt, daß der Schnitt Fe_3P-FeSi (b—b) nicht quasibinär ist.

c) Durch systematisches Anlegen von Parallelschnitten wurde ein ternäres Eutektikum l mit: 6,35% Si, 7,45% P, 86,20% Fe bei 1018° C festgestellt.

d) Ferner wurde ein Übergangsgleichgewicht k von der Form: Schmelze $k + Fe_2P = Fe_3P + FeSi$ bei 1110° C festgestellt. Die beteiligte Schmelze hat die Konzentration: 13,55% Si, 6,00% P, 80,45% Fe.

e) Die Kristallisationsvorgänge wurden einer genauen Betrachtung unterzogen, und das Ausbleiben der endgültigen Gleichgewichte in vielen Fällen festgestellt.

Vorliegende Arbeit wurde im Metallographischen Institute der Schlesischen Technischen Hochschule zu Breslau ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch von dieser Stelle aus
meinem hochverehrten Lehrer
Herrn Prof. Dr. F. SAUERWALD
für die Anregung zu dieser Arbeit und die mir jederzeit gewährte Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sage ich für ihre Beihilfe zu dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank.

Lebenslauf

Ich, Franz Werner Hummitzsch, wurde am 6. Januar 1905 in Freiberg i. S. als Sohn des Konditormeisters Paul Hummitzsch geboren. Ich besuchte in meiner Vaterstadt die I. Knabenbürgerschule, von Ostern 1915 das Realgymnasium, welches ich am 1. März 1924 mit dem Reifezeugnis verließ. Nach einhalbjähriger praktischer Tätigkeit schrieb ich mich am 15. Oktober 1924 an der Technischen Hochschule Breslau als Student des Eisenhüttenwesens ein. Am 24. Januar 1929 bestand ich das Diplomhauptexamen als Eisenhütteningenieur. Von dieser Zeit an war ich mit der Ausführung vorliegender Dissertation beschäftigt.